

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08203890 A**(43) Date of publication of application: **09.08.96**

(51) Int. Cl.

H01L 21/316
H01L 21/3205
H01L 21/768

(21) Application number: **07010043**(71) Applicant: **SONY CORP**(22) Date of filing: **25.01.95**(72) Inventor: **MUROYAMA MASAKAZU**

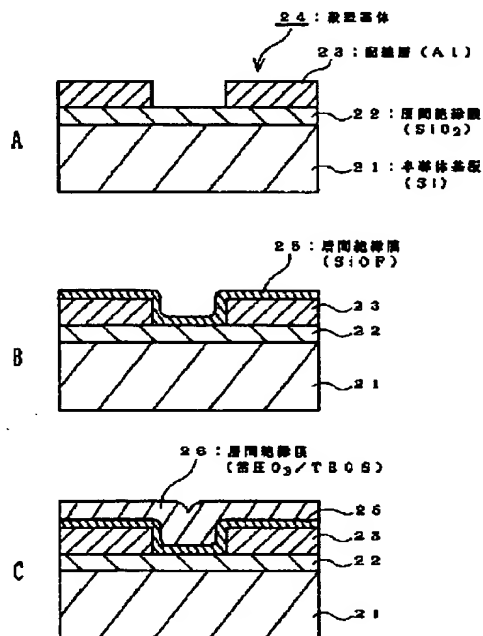
(54) **FORMATION OF INTERLAYER INSULATION
 FILM IN SEMICONDUCTOR DEVICE**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a method for forming a high quality, low dielectric constant interlayer insulation film for semiconductor device exhibiting good burying characteristics without requiring any novel unit.

CONSTITUTION: C_2F_6 or NF_3 is added, as fluorine source, to TEOS thus depositing SiOF (CVD film) 25 on the substrate 24 having level difference of a semiconductor device (B). The SiOF 25 is then subjected to surface treatment for lowering the water repellency or the hydrophilicity. For example, plasma processing is carried out using oxidative gas or ion species for enhancing the hydrophilicity are implanted. Finally, O_3 /TEOS 26 is deposited on the SiOF 25 subjected to surface treatment.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 8 - 2 0 3 8 9 0

(43) 公開日 平成 8 年 (1 9 9 6) 8 月 9 日

(51) Int. Cl. ⁶

H01L 21/316

21/3205

21/768

識別記号

庁内整理番号

X

F I

技術表示箇所

H01L 21/88

K

21/90

P

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平 7 - 1 0 0 4 3

(22) 出願日 平成 7 年 (1 9 9 5) 1 月 2 5 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 2 1 8 5

ソニー株式会社

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号

(72) 発明者 室山 雅和

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソ

ニー株式会社内

(74) 代理人 弁理士 山口 邦夫 (外 1 名)

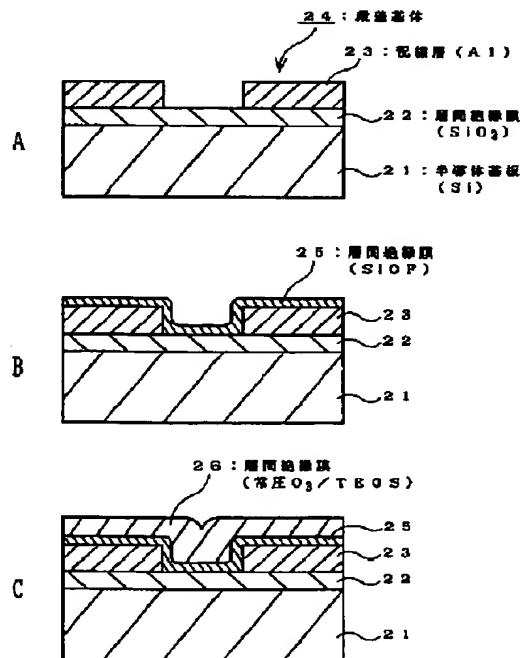
(54) 【発明の名称】 半導体装置の層間絶縁膜形成方法

(57) 【要約】

【目的】 新規装置を使用せずに成膜でき、また膜質が良好で埋め込み特性が良好な低誘電率の層間絶縁膜を良好に形成し得る半導体装置の層間絶縁膜の形成方法を提供する。

【構成】 TEOS にフッ素源として C_2F_4 や NF_3 を添加して半導体装置の段差基体 24 上に SiOF 膜 (CVD 膜) 25 を形成する (B)。次に、SiOF 膜 25 に対して撥水性を低下させる、または親水性を向上させる表面処理をする。例えば、酸化性ガスによるプラズマ処理や、親水性を向上させるイオン種によるイオン注入をする。次に、表面処理された SiOF 膜 25 上に O_3 / TEOS 膜 (CVD 膜) 26 を形成する。

実施例を説明するための工程図



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 半導体装置の段差基体上に層間絶縁膜を形成する方法において、

上記段差基体上に SiO₂F 膜を形成する工程と、

上記 SiO₂F 膜に対して撥水性を低下させる、または親水性を向上させる表面処理をする工程と、

表面処理された上記 SiO₂F 膜上に O₂/TEOS 膜を形成する工程を有することを特徴とする半導体装置の層間絶縁膜形成方法。

【請求項 2】 上記 SiO₂F 膜は TEOS にフッ素源を添加して形成することを特徴とする請求項 1 に記載の半導体装置の層間絶縁膜形成方法。

【請求項 3】 上記 SiO₂F 膜表面の表面処理として酸化性ガスによるプラズマ処理を行うことを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の半導体装置の層間絶縁膜形成方法。

【請求項 4】 上記酸化性ガスとして酸素、亜酸化窒素、オゾン、過酸化水素のいずれかを用いることを特徴とする請求項 3 に記載の半導体装置の層間絶縁膜形成方法。

【請求項 5】 上記 SiO₂F 膜表面の表面処理として親水性を向上させるイオン種によるイオン注入を行うことを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の半導体装置の層間絶縁膜形成方法。

【請求項 6】 上記イオン種として酸素、窒素のいずれかを用いることを特徴とする請求項 5 に記載の半導体装置の層間絶縁膜形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、半導体装置の層間絶縁膜の形成方法に関し、特に段差基体の埋め込み特性に優れた低誘電率層間絶縁膜の形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 半導体装置の製造に際して、デバイスルールの微細化が進行する中で、デバイスの動作速度は配線の寄生抵抗や寄生容量で支配されるようになってきている。デバイスの高速化のためには、層間絶縁膜の低誘電率化検討の必要性が高まっている。

【0003】 従来、低誘電率の層間絶縁膜の形成方法としては、化学式 (C₄H₉O)₄Si で示されるテトラエトキシシラン、別名 TEOS (テトラエチルオルソシラン) にフッ素源としての C₂F₄ あるいは NF₃ を添加して SiO₂F 膜 (フッ素含有酸化シリコン膜) を形成する方法が提案されている。

【0004】 特に TEOS に NF₃ を添加して SiO₂F 膜を形成する方法は、第 40 回応用物理学関係連合講演会予稿集、1 a-ZV-9 の「プラズマ CVD 法による低誘電率 SiO₂ 膜形成と構造解析」に記載されている。この方法ではフッ素の含有量の増加に伴って誘電率が低減していくが、膜質の劣化に伴う吸湿性の著しい劣化が発

生する。

【0005】 これに対して膜質の安定化を目的にしてフッ素が原料ガス構造中に含有する SiF₄/O₂ 系ガスを用いて SiO₂F 膜を形成する方法が提案されている。これについては上述の予稿集、31 p-ZV-1 の「ECR プラズマ CVD による低誘電率 SiO₂ 膜の形成」に記載されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、フッ素が原料ガス構造中に含有する SiF₄/O₂ 系ガスを用いて SiO₂F 膜を形成する場合には、比較的難分解性のガスを用いているために高密度プラズマ CVD、例えば ECR プラズマ CVD を用いて成膜する必要があり、新規のプラズマ CVD 装置が必要となる。

【0007】 また、C₂F₄ 等を TEOS に添加して形成される SiO₂F 膜に代表される低誘電率の層間絶縁膜は、基体段差に対する埋め込み特性の改善が行なわれるが、高さとの比 (アスペクト比) の大きな段差に適合させる場合には、更に埋め込み特性が良好な O₂/TEOS 膜との積層構造が考えられる。

【0008】 しかし、SiO₂F 膜上に O₂/TEOS 膜を形成する場合には、O₂/TEOS SiO₂ 膜の成膜反応が表面反応律速であることから、表面フッ素濃度の高い SiO₂F 膜上では成膜速度が著しく低下する。この成膜速度の著しい低下は、SiO₂F 膜上では表面のフッ素の撥水性のため成膜種の吸着が阻害されることが原因と考えられる。

【0009】 そこで、以上のことから、この発明では、新規装置を使用せずに成膜でき、また膜質が良好で埋め込み特性が良好な低誘電率の層間絶縁膜を良好に形成し得る半導体装置の層間絶縁膜の形成方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】 請求項 1 の発明は、半導体装置の段差基体上に層間絶縁膜を形成する方法であって、段差基体上に SiO₂F 膜を形成する工程と、SiO₂F 膜に対して撥水性を低下させる、または親水性を向上させる表面処理をする工程と、得られた SiO₂F 膜上にオゾン/TEOS 膜を形成する工程を有するものである。

【0011】 請求項 2 の発明は、請求項 1 の発明において、SiO₂F 膜は TEOS にフッ素源を添加して形成するものである。

【0012】 請求項 3 の発明は、請求項 1 又は請求項 2 の発明において、SiO₂F 膜の表面処理として酸化性ガスによるプラズマ処理を行うものである。

【0013】 請求項 4 の発明は、請求項 3 の発明において、酸化性ガスとして酸素、亜酸化窒素、オゾン、過酸化水素のいずれかを用いるものである。

【0014】 請求項 5 の発明は、請求項 1 又は請求項 2 の発明において、SiO₂F 膜の表面処理として親水性を

向上させるイオン種によるイオン注入を行うものである。

【0015】請求項6の発明は、請求項5の発明において、イオン種として酸素、窒素のいずれかを用いるものである。

【0016】

【作用】請求項1の発明においては、SiOF膜上にO₂/TEOS膜を形成して積層構造とするため、埋め込み特性の良好な層間絶縁膜を得ることが可能となる。また、SiOF膜に対して撥水性を低下させる、または親水性を向上させる表面処理をした後に、SiOF膜上にO₂/TEOS膜を形成するため、SiOF膜上でのO₂/TEOS膜の成膜速度の低下を抑制でき、層間絶縁膜を良好に形成することが可能となる。

【0017】請求項2の発明においては、SiOF膜はTEOSにフッ素源、例えばC₂F₄、NF₃等を添加して形成するものであり、高密度プラズマCVD装置等を必要とせず、従来装置を用いて層間絶縁膜を形成することが可能となる。この場合、SiOF膜の単層構造でなく、O₂/TEOS膜との積層構造としているため、SiOF膜の単層構造であるときのような膜質の劣化を抑制でき、膜質の良好な層間絶縁膜を得ることが可能となる。

【0018】請求項3および請求項4の発明においては、SiOF膜に対して酸化性ガス（例えば、酸素、亜酸化窒素、オゾン、過酸化水素等）によるプラズマ処理によって表面処理するため、SiOF膜の成膜種の吸着を阻害する表面フッ素を再酸化して効果的に除去できる。これにより、SiOF膜の表面層の撥水性が低下して成膜種の吸着能が向上し、成膜速度の低下を抑制でき、層間絶縁膜を良好に形成することが可能となる。

【0019】請求項5及び請求項6の発明においては、SiOF膜に対して親水性を向上させるイオン種（例えば、酸素、窒素等）によるイオン注入を行なって表面処理するため、SiOF膜の表面の酸素濃度が増加して親水性が向上する。これにより、成膜種の吸着能が向上し、成膜速度の低下を抑制でき、層間絶縁膜を良好に形成することが可能となる。

【0020】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を参照して詳細に説明する。

【0021】まず、実施例の層間絶縁膜の形成方法の説明に先立って、本発明方法を実施するために使用した平行平板型CVD装置の概要を図1を参照しながら説明する。

【0022】図1において、基板1は基板支持台を兼用する下部電極2aの上に配置される。この下部電極2aは接地される。また、2bは下部電極2aの上方に対向して配された上部電極2bであり、この上部電極2bにはRF電圧（高周波電圧）が印加される。これら下部電

極2aおよび上部電極2bによって平行平板電極が構成される。なお、上部電極2bには多数の穴が全面に略均一に設けられ、シャワー電極を構成している。

【0023】また、下部電極2aは、内蔵されたヒータ及び冷却装置5により昇降温されており、膜質の劣化がない限りできるだけ低温とされる。成膜用ガス8はチャンバー9に連通する導入管10よりAの方向に導入される。反応室11内へのガスの導入はシャワー電極としての上部電極2bの穴から行い、反応室11の内部に均一にガスを分散できるようにガスの導入管10の近くにガス分散板15が設けられている。

【0024】（実施例1）この実施例は、半導体集積回路製造の際に、段差を有する半導体シリコン基体（以下段差基体）上に層間絶縁膜を形成する場合で、特にこの層間絶縁膜の第1層目のSiOF膜の表面処理方法としてプラズマ処理を行ったものである。

【0025】まず図2Aに示したように、Si等からなる半導体基板21上にSiO₂等からなる層間絶縁膜22を形成し、更にその上にAl配線層23を形成する。このようにして段差基体24を形成する。

【0026】次に、図2Bに示すようにAl配線層23及び層間絶縁膜22上に全面に以下の条件で、SiOF膜（CVD膜）25を形成した。

【0027】SiOF膜の形成条件

(C₂H₆O), Siガス流量: 200 sccm

C₂F₄ : 200 sccm

圧力 : 1200 Pa

基板温度 : 400℃

【0028】次に、上記方法によって得られたSiOF膜25に対して以下の条件で表面処理（プラズマ処理）を行った。

【0029】表面処理条件

O₂ : 500 sccm

圧力 : 1200 Pa

基板温度 : 400℃

【0030】この実施例では酸素を用いたが、その他の酸化性ガス、例えば亜酸化窒素（N₂O）、オゾン（O₃）、過酸化水素（H₂O₂）等を用いたプラズマ処理でも可能である。

【0031】次に、図2Cに示したように通常の方法によりSiOF膜25上に常圧O₂/TEOS膜（CVD膜）26を以下の条件で成膜した。O₂/TEOS膜は常圧で成膜すると膜質が良好である。しかしながら、O₂の量を増大すると減圧でも可能である。

【0032】常圧O₂/TEOS膜の形成条件

(C₂H₆O), Siガス流量 : 500 sccm

O₂ : 500 sccm

基板温度 : 400℃

【0033】その後、上記工程により得られたSiOF膜をフォーミングガス中でアニールした後に、塩酸（H

C1)による腐食試験を行った。この腐食試験条件は下記に示す通りである。その結果、A1配線の腐食は見られず、層間絶縁膜の膜質は良好であることがわかった。

【0034】アニール条件

フォーミングガス流量：8リットル/分

(N₂希釈3% H₂)

アニール時間：60分

圧力：大気圧

アニール温度：400℃

【0035】腐食試験条件

塩酸濃度：5%

試験時間：5分

溶液温度：25℃

【0036】(実施例2) この実施例は、半導体集積回路製造の際に、段差を有する半導体シリコン基体(段差基体)上に絶縁膜を形成する場合で、特に表面処理方法として酸素イオンを用いてイオン注入した場合である。すなわち、実施例1と同様に、A1配線層23及び層間絶縁膜22上に全面に以下の条件で、SiOF膜(CVD膜)25を形成した(図2B参照)。

【0037】SiOF膜の形成条件

(C₂H₂O), Si : 300 sccm

NF₃ : 100 sccm

圧力 : 1200 Pa

基板温度 : 400℃

【0038】次に、上記方法により得られたSiOF膜25に対して以下の条件で表面処理(イオン注入)を行った。

【0039】表面処理条件

イオン種 : O₂

加速電圧 : 10 keV

注入量 : 5×10^{19} [/cm²]

【0040】この実施例では酸素イオンをイオン注入のイオン種として用いたが、SiOF膜表面を親水性とする窒素(N₂)をイオン種とすることもできる。

【0041】次に、図2Cに示したように通常の方法によりSiOF膜25上に常圧オゾン/TEOS膜(CVD膜)26を以下の条件で成膜した。

【0042】常圧オゾン/TEOS膜の形成条件

(C₂H₂O), Siガス流量 : 500 sccm

O₃ : 500 sccm

基板温度 : 400℃

【0043】その後、上記工程により得られたSiOF膜をフォーミングガス中でアニールした後に、塩酸HClによる腐食試験を行った。この腐食試験条件は下記に示す通りである。その結果、A1配線の腐食は見られず、層間絶縁膜の膜質は良好であることがわかった。

【0044】アニール条件

フォーミングガス流量：8リットル/分

(N₂希釈3% H₂)

アニール時間 : 60分

圧力 : 大気圧

アニール温度 : 400℃

【0045】腐食試験条件

塩酸濃度 : 5%

試験時間 : 5分

溶液温度 : 25℃

【0046】

【発明の効果】以上説明したように、請求項1の発明に

よれば、SiOF膜上にO₃/TEOS膜を形成して積層構造とするため、埋め込み特性の良好な層間絶縁膜を得ることができる。また、SiOF膜に対して撥水性を低下させる、または親水性を向上させる表面処理をした後に、SiOF膜上にO₃/TEOS膜を形成するため、SiOF膜上でのO₃/TEOS膜の成膜速度の低下を抑制でき、層間絶縁膜を良好に形成することができる。

【0047】請求項2の発明によれば、SiOF膜はTEOSにフッ素源、例えばC₂F₆、NF₃等を添加して形成するものであり、高密度プラズマCVD装置等を必要とせず、従来装置を用いて層間絶縁膜を形成することができる。この場合、SiOF膜の単層構造でなく、O₃/TEOS膜との積層構造としているため、SiOF膜の単層構造であるときのような膜質の劣化を抑制でき、膜質の良好な層間絶縁膜を得ることができる。

【0048】請求項3および請求項4の発明によれば、SiOF膜に対して酸化性ガス(例えば、酸素、亜酸化窒素、オゾン、過酸化水素等)によるプラズマ処理によって表面処理するため、SiOF膜の成膜種の吸着を阻害する表面フッ素を再酸化して効果的に除去できる。これにより、SiOF膜の表面層の撥水性が低下して成膜種の吸着能が向上し、成膜速度の低下を抑制でき、層間絶縁膜を良好に形成することができる。

【0049】請求項5及び請求項6の発明によれば、SiOF膜に対して親水性を向上させるイオン種(例えば、酸素、窒素等)によるイオン注入を行なって表面処理するため、SiOF膜の表面の酸素濃度が増加して親水性が向上する。これにより、成膜種の吸着能が向上し、成膜速度の低下を抑制でき、層間絶縁膜を良好に形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例の層間絶縁膜を形成するためのCVD装置の概略構成図である。

【図2】実施例1及び実施例2を説明するための工程図である。

【符号の説明】

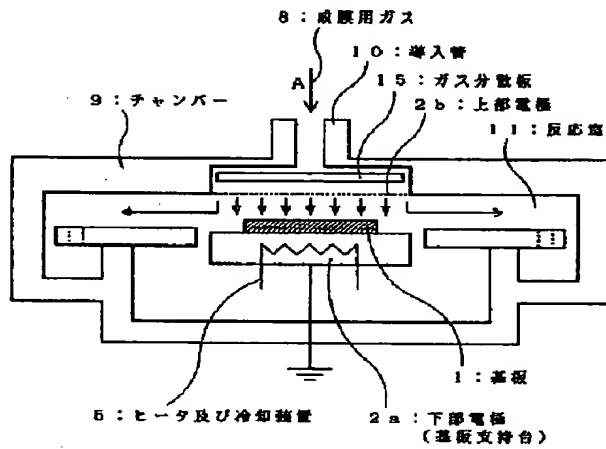
- 1 基板
- 2 a 下部電極(基板支持台)
- 2 b 上部電極
- 5 ヒータ及び冷却装置
- 8 成膜用ガス

- 9 チャンバー
- 10 導入管
- 11 反応室
- 21 半導体基板
- 22 層間絶縁膜

- 23 Al 配線層
- 24 段差基体
- 25 層間絶縁膜
- 26 層間絶縁膜

【図 1】

平行平板型 CVD 装置の概要



【図 2】

実施例を説明するための工程図

